

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/26892 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 67/00, (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
D06P 5/00, C09D 11/00 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11079

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 47 622.8 26. September 2000 (26.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AUWETER, Helmut [DE/DE]; Lessingstrasse 35, 67117 Limburgerhof (DE). BOHN, Heribert [DE/DE]; Jakob-Ries-Strasse 10, 67319 Wattenheim (DE). MÄCHTLE, Walter [DE/DE]; Dackenheimer Strasse 23, 67067 Ludwigshafen (DE). MIELKE, Manfred [DE/DE]; Hirtenaue 50, 69118 Heidelberg (DE). SENS, Rüdiger [DE/DE]; Faselwiese 15, 67069 Ludwigshafen (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, 67227 Frankenthal (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER COATED PIGMENT PARTICLES BY PRECIPITATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERUMHÜLLTEN PIGMENTTEILCHEN DURCH PRÄ-
ZIPITATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polymer coated pigment particles, whereby a solution of a polymer in a first solution is mixed with a second solution, wherein the polymer is insoluble or is hardly soluble, in the presence of finely distributed pigment particles. The choice of polymer enables the pigment particle to be modified as desired.

WO 02/26892 A1

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Pigmentteilchen, bei dem man in Gegenwart fein verteilter Pigmentteilchen eine Lösung eines Polymers in einem ersten Lösungsmittel mit einem zweiten Lösungsmittel vermischt, in dem das Polymer nicht oder kaum löslich ist. Durch Wahl des Polymers kann das Pigmentteilchen in gewünschter Weise modifiziert werden.

Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Pigmentteilchen durch Präzipitation

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Pigmentteilchen, die so hergestellten Pigmentzubereitungen sowie deren Verwendung.

10

Pigmente und Dispersionsfarbstoffe sind wichtige wasserunlösliche Farbmittel. Zum Erzielen einer optimalen Farbstärke und Brillanz ist ihr Vorliegen in kolloid-disperser Form bei geringer Teilchengröße und enger Teilchengrößeverteilung häufig erforderlich.

15

Die Pigmente und Dispersionsfarbstoffe müssen gegen Agglomeration und Flockung stabilisiert werden. Besonders wichtig ist die kolloid-disperse Verteilung beispielsweise beim Ink-Jet-Druck, einem weitverbreiteten Verfahren zum kontaktlosen Bedrucken von verschiedenen Printmedien.

20

Die WO 99/51695 beschreibt präzipitierte, wasserunlösliche Farbstoffe in kolloid-disperser Form mit einer mittleren Teilchengröße von 5 nm bis 1 µm und mit einer Varianz von weniger als 50 %. Das Ausfällen der Farbstoffpartikel in kolloid-disperser Form 25 erfolgt durch Zugabe von Wasser zu der Lösung des Farbstoffes in einem Lösemittel. Dabei enthält das Wasser vorzugsweise ein Schutzkolloid, d.h. ein wasserlösliches natürliches oder synthetisches Homo- oder Copolymer.

30

Die DE 198 45 078 A1 betrifft farbstoffhaltige Polymerpartikel, die in einer Matrix eines im Wesentlichen wasserunlöslichen Polymers mindestens einen Farbstoff enthalten und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm und eine Breite der Teilchengrößeverteilung (Varianz) von ≤ 35 % aufweisen. Man fällt die 35 farbstoffhaltigen Polymerpartikel aus einer Lösung, die in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel den Farbstoff und ein wasserunlösliches Polymer enthält.

40

Die WO 99/40123 offenbart ein Verfahren zur Herstellung Farbstoff enthaltender wässriger Polymerisatdispersionen durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, wobei man wenigstens einen Teil der Monomere in Form

2

einer Öl-in-Wasser-Emulsion einsetzt, deren disperse Phase wenigstens einen öllöslichen Farbstoff enthält, und im Wesentlichen von farbstoffhaltigen Monomertröpfchen mit einem Durchmesser von weniger als 500 nm gebildet wird.

5

Alle vorstehend erwähnten Veröffentlichungen beschreiben Verfahren unter Verwendung von Dispersionsfarbstoffen bzw. öllöslichen Farbstoffen. Es hat sich gezeigt, dass die gemäß dem vorstehenden Stand der Technik hergestellten Färbemittel nachteiligerweise 10 nicht ausreichend lichtecht und migrationsstabil sind. Die Migration von Farbstoffen stellt insbesondere beim Bedrucken von Textilien aufgrund des unterschiedlichen Aufziehvermögens der verschiedenen Farbstoffe auf verschiedene Gewebe, besonders Mischgewebe, ein Problem dar.

15

Die US 4,665,107 betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Pigmentteilchen durch Verkapseln mit polymeren Ausgangsmaterialien. Dabei wird eine homogene Dispersion, bestehend aus primären Pigmentteilchen und Polymer in einem kaum oder nicht mit Wasser 20 mischbaren organischen Lösungsmittel, in Wasser dispergiert, wobei sich eine Emulsion bildet. Durch anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels werden aus den Emulsionströpfchen feste Teilchen gebildet. Dieses Verfahren ist insofern nachteilig, als die feine Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen - auch 25 bei Mitverwendung von Emulgatoren - technisch sehr aufwendig ist. Die dispergierten Tröpfchen haben außerdem das Bestreben zu koaleszieren, da erst durch das Abdestillieren des Lösungsmittels die verkapselten Pigmentteilchen entstehen. Zudem sind in der Regel mehr als ein Pigmentteilchen im Emulsionströpfchen und im da- 30 raus erhaltenen Färbemittelteilchen enthalten. Für optimale Brillanz und Farbstärke sollte möglichst nur ein Pigmentteilchen verkapselft sein.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein 35 einfaches Verfahren zur Herstellung von lichtechten, wasserechten und migrationsstabilen Farbmittelzubereitungen mit kolloid-dispersen Farbmitteln und vorzugsweise enger Teilchengröße zur Verfügung zu stellen.

40 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren, bei dem man feinteilige Pigmente mit Polymeren umhüllt, indem man das Polymer in Gegenwart fein verteilter Pigmentteilchen aus einer Lösung fällt. Pigmente weisen hervorragende Lichtechnheit und Migrationsstabilität auf.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Pigmentteilchen, bei dem man in Gegenwart fein verteilter Pigmentteilchen eine Lösung eines Polymers in einem ersten Lösungsmittel mit einem zweiten Lösungsmittel mischt, in dem 5 das Polymer nicht oder kaum löslich ist und das mit dem ersten Lösungsmittel mischbar ist.

Die Pigmentteilchen können vor dem Vermischen fein verteilt in der Lösung des Polymers in dem ersten Lösungsmittel und/oder fein 10 verteilt in dem zweiten Lösungsmittel vorliegen. Alternativ können die Pigmentteilchen als Dispersion, deren Dispersionsmedium z.B. mit dem ersten Lösungsmittel identisch ist, vorgelegt werden.

15 Das Verfahren lässt sich sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführen. Das Vermischen erfolgt vorzugsweise unter turbulenten Bedingungen. Geeignete Vorrichtungen zum Vermischen, insbesondere zum turbulenten Vermischen zweier Flüssigkeiten sind 20 dem Fachmann bekannt, wie beispielsweise Rührkessel, Y- oder T-Rohre, die gegebenenfalls mit statischen Mischern versehen sind, oder Mischdüsen.

Die Wahl des ersten Lösungsmittels richtet sich nach der Löslichkeit des verwendeten Polymers. Das erste Lösungsmittel ist vorzugsweise ein mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel. 25 Zu den mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln zählen auch solche Lösungsmittel, die Mischungslücken mit Wasser aufweisen. In diesen Fällen werden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass Mischarkeit vorliegt. Im Allgemeinen sollten sie zu mindestens 10 30 Gew.-% mit Wasser mischbar sein. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Mono- und Polyalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Glykol, Glycerin, Propylenglykol, Polyethylenglykol; weiterhin Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propanediol-1-n-propylether, 1,2-Butandiol-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Ester wie Essigsäuremethylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykolen mit Essigsäure, Butyrolacton; Ketone wie Aceton oder Methylethylketon; Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid; 35 40 Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; Alkan-carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure.

Besonders bevorzugte erste Lösungsmittel sind Methanol, Aceton, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

4

Im Einzelfall kann es sich sowohl bei dem ersten als auch bei dem zweiten Lösungsmittel um organische Lösungsmittel handeln, z.B. Toluol oder Cyclohexan als erstes Lösungsmittel und Methanol oder Diisopropylether als zweites Lösungsmittel.

5

Das Gewichtsverhältnis von erstem Lösungsmittel zu zweitem Lösungsmittel liegt im Allgemeinen im Bereich von 2:1 bis 1:50, insbesondere im Bereich von 1:4 bis 1:10. Wenn das zweite Lösungsmittel Wasser ist, wird es in der Regel im Überschuss bezogen auf das erste Lösungsmittel eingesetzt. Falls es erwünscht ist, kann man den pH-Wert der wässrigen Phase auf einen gewünschten Wert einstellen.

Das Lösen des Polymers sowie das Vermischen der wässrigen Phase mit der organischen Lösemittelphase erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur bis Siedepunkt des Lösungsmittels. Vorzugsweise führt man die Reaktion drucklos durch, wobei aber auch ein Arbeiten unter Druck möglich ist.

20 Als Pigmente eignen sich sowohl feinverteilte organische als auch anorganische Pigmente sowie Gemische davon.

Geeignete anorganische Pigmente sind:

25 - Weißpigmente

wie Titandioxid (C.I. Pigment White 6), zinkweiß, Farbenzinkoxid; Bleiweiß; Zinksulfid, Lithopone;

- Schwarzpigmente

wie Ruß (C.I. Pigment Black 7); Eisen-Mangan-Schwarz, Spinnellschwarz (C.I. Pigment Black 27), Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11);

- Buntpigmente

wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün; Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot; Eisenoxid-

40 braun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange; Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53); C.I. Pigment Yellow 157 und 164; Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35);

45 Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erdalkalichromate, Neapelgelb; Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184);

5

- Interferenzpigmente
Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente.
- Füllstoffe und/oder Mattierungsstoffe
wie SiO_2 (Aerosil R 812,), präzipitiertes CaCO_3 ;
- 5 - Magnetpigmente
wie CrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co-modifizierte Eisenoxide, Ba-Ferrite, Reineisenpigmente;

Geeignete organische Pigmente aus der Colour Index Liste sind:

- 10 - Monoazopigmente
C.I. Pigment Brown 25;
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67;
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 251, 112, 146, 170, 184, 210 und 245;
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183.
- 15 - Diazopigmente
C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;
- 20 - Anthanthronpigmente
C.I. Pigmente Red 168 (C.I. Vat Orange 3);
- 25 - Anthrachinonpigmente
C.I. Pigment Yellow 147 und 177;
C.I. Pigment Violet 31;
- 30 - Anthrapyrimidinpigmente
C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- 35 - Chinacridonpigmente
C.I. Pigment Red 122, 202 und 206 C.I. Pigment Violet 19;
- 40 - Chinophthalonpigmente
C.I. Pigment Yellow 138;
- 45 - Dioxazinpigmente
C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- Flavanthronpigmente
C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- Indanthronpigmente
C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);
- Isoindolinpigmente
C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- Isoindolinonpigmente
C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260;
C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;

6

- Isovianthronpigmente
 - C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- Metallkomplexpigmente
 - C.I. Pigment Yellow 117 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- 5 - Perinonpigmente
 - C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- Perylenpigmente
 - C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- Phthalocyaninpigmente
 - C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16;
 - C.I. Pigment Green 7 und 36;
- 15 - Pyranthronpigmente
 - C.I. Pigment Orange 51, C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- Thioindigopigmente
 - C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- Triarylcarboniumpigmente
 - C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;
- 25 - C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
 - C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
 - C.I. Pigment Brown 22;

Küpenfarbstoffe (außer den bereits oben genannten):

- 30 - C.I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46, 48, 49 und 50;
- C.I. Vat Orange 1, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 und 31;
- 35 - C.I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41, 51, 52 und 61;
- C.I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 und 21;
- C.I. Vat Blue 1 (C.I. Pigment Blue 66), 3, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 44, 65, 66, 72 und 74;
- C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 und 49;
- C.I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 83 und 84;

- C.I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 und 65.

Als bevorzugte Pigmente sind SiO_2 (Aerosil), Pigment Blau 15:4, 5 Pigment Blau 15:3, Pigment Rot 122 und Pigment Yellow 138 zu nennen.

Das Pigment sollte möglichst feinteilig sein. Vorzugsweise haben die Pigmentteilchen eine Teilchengröße $\leq 1 \mu\text{m}$, insbesondere im Bereich von 0,01 μm bis 0,5 μm . 10

Das Gewichtsverhältnis von Pigmentteilchen zur gesamten Menge an erstem und zweiten Lösungsmittel beträgt üblicherweise 1:20 bis 1:10 000, vorzugsweise etwa 1:1000 bis 1:5000.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch die Vielzahl der einsetzbaren Polymere aus. Man kann auch Gemische von Polymeren verwenden. Die thermischen Eigenschaften, wie die Glasübergangstemperatur oder der Schmelzpunkt, die mechanischen und optischen Eigenschaften, wie der Brechungsindex, der Teilchen lassen sich optimal dem Anwendungszweck anpassen. Durch geeignete Wahl des Polymers können die Oberflächen der Pigmentteilchen modifiziert werden, insbesondere hydrophilisiert oder hydrophobisiert. 20

25 Das oder die Polymere müssen im ersten Lösungsmittel löslich, im zweiten Lösungsmittel kaum oder gar nicht löslich sein. Im Allgemeinen ist das Polymer zu weniger als 1 g/L im zweiten Lösungsmittel löslich, um die Verluste an Polymer möglichst gering zu halten. Üblicherweise beträgt dessen Löslichkeit im ersten Lösungsmittel mindestens 10 g/L, um die Flüssigkeitsvolumina gering zu halten. Die Konzentration des im ersten Lösungsmittel gelösten Polymers beträgt üblicherweise etwa 10 g/L bis 40 g/L, insbesondere 30 10 g/L bis 25 g/L. Unter einem Polymer soll vorliegend auch ein Gemisch verschiedener Polymere verstanden werden.

35 Das Polymer wird beim turbulenten Mischen der zwei Lösungsmittel durch Überschreiten seiner Löslichkeit direkt ausgefällt. Überwiegend oder vollständig wird es auf die Pigmentteilchen präzipitiert und verkapselt diese effektiv.

40 Geeignete Polymere sind einerseits Polyester. Sie lassen sich in einfacher Weise durch Kondensationspolymerisation aliphatischer, cycloaliphatischer und aromatischer Di-, Tri- und/oder Polycarbonsäuren bzw. deren funktioneller Derivate wie Anhydride oder Chloride mit Di-, Tri- und/oder Polyolen herstellen. Geeignete 45 Carbonsäuren sind z.B. Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelin-

säure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure etc. Geeignete sind auch Sulfobernsteinsäure und Sulfoisophthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. Geeignete Diole sind z. B. Glykole, bevorzugt Glykole mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen. Beispiele für geeignete Glykole sind z. B. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,6-Dimethylolcyclohexan und ethoxilierte/propoxilierte Produkte des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A), etc. Verzweigte und vernetzte Polyester entstehen bei der Polykondensation von drei- oder mehrwertigen Alkoholen mit polyfunktionellen Carbonsäuren. Geeignete Triole und Polyole weisen z. B. 3 bis 15 25, bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Dazu zählen z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit und deren Alkoxilate etc.

Die Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen führt zu Polyester vom Hydroxycarbonsäure-Typ. Diese bestehen nur aus einem Monomeren, den Hydroxycarbonsäuren. Geeignete Hydroxycarbonsäuren sind α -Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure, Milchsäure, Hydroxybuttersäure, Mandelsäure, die auch in Form ihrer Lactide vorliegen können oder β -Hydroxycarbonsäuren, γ -Hydroxycarbonsäuren, δ -Hydroxycarbonsäuren bzw. ω -Hydroxycarbonsäuren. Als Lactone für die Herstellung der Polyesterole eignen sich z.B. solche mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie α,α -Dimethyl- β -propiolacton, γ -Butyrolacton, ϵ -Caprolacton usw.

Als Polyester sind weiterhin Polycarbonate geeignet, die Polyester der Kohlensäure mit Hydroxyverbindungen sind. Ihre Eigenschaften lassen sich in der Synthese durch geeignete Wahl der Di-hydroxyverbindung, die aliphatisch oder aromatisch oder ein Gemisch davon sein kann, in weiten Bereichen variieren. Ein besonders geeignetes Polycarbonat ist Lexan 141, das von GE Plastics vertrieben wird.

Geeignete Polymere sind auch Polyvinylacetale, wie Polyvinylformale oder Polyvinylbutyrale, die durch Umsetzung von Polyvinylalkohol mit Aldehyden wie Formaldehyd oder Butyraldehyd erhältlich sind, sowie Polyacetale, wie insbesondere Polyoxymethylen.

Ferner sind Polyurethane und Polyharnstoffe brauchbare Polymere für das erfundungsgemäße Verfahren. Diese entstehen z.B. bei der Polyaddition von Diolen bzw. Diaminen mit Diisocyanaten. Geeignete Diisocyanate sind beispielsweise Diisocyanate wie Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Phenyl-1,4-diisocya-

nat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, oder Toluylén-2,4- bzw. -2,6-diisocyanat. Das Diol kann niedermolekular wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol usw. oder polymer wie beispielsweise ein Polyester- oder Polyetherdiol 5 sein.

Als Polymere eignen sich auch Homo- oder Copolymere ethylenisch ungesättigter Monomere. Bei den Copolymeren kann es sich um statistische Copolymere, Blockcopolymere, Ppropfcopolymere und der gleichen handeln. Geeignet sind Polymere, die aus 10 bis 100 10 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserunlöslicher ethylenisch ungesättigter Monomere, 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher ethylenisch ungesättigter Monomere und 0 bis 30 Gew.-%, 15 vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer vernetzender Monomere bestehen.

Geeignete wasserunlösliche ethylenisch ungesättigte Monomere sind:

20

- i) Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten C_3-C_8 -Monocarbonsäuren und C_4-C_8 -Dicarbonsäuren mit C_1-C_{12} -Alkanolen, insbesondere C_1-C_8 -Alkanolen. Beispiele für diese Mono- und Dicarbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für C_1-C_{12} -Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec-Butanol, t-Butanol, 2-Ethylhexanol, n-Octanol und n-Dodecanol. Bevorzugte Ester sind Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat;
- ii) Vinylester von C_1-C_{12} -Monocarbonsäuren, insbesondere C_1-C_8 -Monocarbonsäuren. Beispiele für Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat und Vinyldecanoat;
- iii) vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol und α -Methylstyrol;
- iv) C_2-C_6 -Olefinen, wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 2-Buten und Isobuten oder Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen, wie Butadien oder Isopren.
- v) Acrylnitril, Methacrylnitril; Vinylether von C_1-C_8 -Alkanolen, insbesondere Vinylethylether.

10

Brauchbare wasserlösliche ethylenisch ungesättigte Monomere sind Monomere mit polaren Gruppen, d.h. anionische Monomere, kationische Monomere und nichtionische Monomere. Sie weisen in der Regel eine Wasserlöslichkeit von wenigstens 5 g/L bei 25 °C auf. Als 5 wasserlöslich wird ein Monomer auch bezeichnet, wenn seine ionisierte, d.h. protonierte bzw. deprotonierte, Form das angegebene Löslichkeitskriterium erfüllt.

Anionische Monomere sind vorzugsweise ausgewählt unter:

10

i) α,β -ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren und C₄-C₈-Dicarbonsäuren und den Halbestern mit C₁-C₁₂-Alkanolen und den Anhydriden davon. Beispiele für diese Carbonsäuren sind oben als Säurekomponente der Ester angegeben. Acrylsäure und Methacrylsäure sind bevorzugt;

15

ii) aromatischen Vinylcarbonsäuren, wie 2-, 3- oder 4-Vinylbenzoësäure;

20 iii) monoethylenisch ungesättigten Sulfon- und Phosphonsäuren, wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylbenzolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure.

Besonders bevorzugte anionische Monomere sind Acrylsäure, Meth- 25 acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Bei den kationischen Monomeren handelt es sich um ethylenisch ungesättigte, stickstoffbasierte Verbindungen. Bevorzugt sind Ester der oben beschriebenen α,β -ethylenisch ungesättigten 30 C₃-C₈-Monocarbonsäuren mit Amino-C₂-C₈-alkanolen, Mono-C₁-C₄-alkylamino-C₂-C₈-alkanolen oder Di-C₁-C₄-alkylamino-C₂-C₈-alkanolen, N-Vinylimidazole und 2-, 3- oder 4-Vinylpyridine und die durch Alkylierung mit Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten und Alkylenoxiden erhaltenen quaternären Formen davon.

35

Bevorzugte nichtionische, wasserlösliche Monomere sind N-Vinyl-lactame, insbesondere N-Vinylpyrrolidon, Ester α,β -ethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Monocarbonsäuren mit C₂-C₄-Alkandiolen und die ethoxylierten oder propoxylierten Derivate davon, Amide, 40 no-C₁-C₄-alkylamide und Di-C₁-C₄-alkylamide der oben aufgeführten α,β -ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren, vorzugsweise Acrylamid und Methacrylamid.

Bei den vernetzenden Monomeren handelt es sich um polyfunktio- 45 nelle Monomere, die zwei oder mehrere nichtkonjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen oder die neben der ethylenisch ungesättigten Bindung eine Alkoxy-, Hydroxy- oder N-Al-

11

kyolgruppe enthalten. Beispiele hierfür sind die Diester zweiwertiger Alkohole mit den oben genannten ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, die Vinyl- und Allylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder Divinylaromaten, insbesondere 5 Ethylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Vinylmethacrylat, Allylacrylat und Divinylbenzol. Beispiele für polyfunktionelle Monomere sind die N-Hydroxyalkyl- und N-Alkylolamide der genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

10

Geeignete Beispiele von Homo- oder Copolymeren ethylenisch ungesättigter Monomere sind Polystyrol und Copolymeren des Styrols wie ASA, SAN, ABS; ein Terpolymer von Styrol, Acrylsäure und 4-Vinylpyridin; Polyvinylacetat sowie Polymethylmethacrylat.

15

Das Mengenverhältnis von Pigment zu Polymer liegt im Allgemeinen im Bereich von 1:0,1 bis 1:10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1:0,5 bis 1:7 Gew.-Teilen.

20

Das erste und/oder das zweite Lösungsmittel enthalten vorzugsweise einen Emulgator und/oder ein Schutzkolloid. Sie können ferner übliche Hilfsstoffe wie Feuchthaltemittel, Konservierungsmittel enthalten. Alternativ kann man die Dispersion der polymerumhüllten Pigmentteilchen auch in einem oder mehreren nachgeschalteten Verfahrensschritten damit versetzen. Der nachgeschaltete Verfahrensschritt kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen.

30

Vorzugsweise enthält das zweite Lösungsmittel, insbesondere wenn es sich dabei um Wasser handelt, wenigstens ein Schutzkolloid. Die Gegenwart des Schutzkolloids sorgt für eine Langzeitstabilisierung, indem es das Agglomerieren der kolloid-dispersen Teilchen unterbindet. Mit Vorteil enthalten das erste und/oder zweite Lösungsmittel außerdem wenigstens einen Emulgator.

35

Als Schutzkolloide kommen die zu diesem Zweck üblicherweise verwendeten natürlichen oder halbsynthetischen Polymere zur Anwendung. Brauchbare natürliche oder halbsynthetische Schutzkolloide sind beispielweise Gelatine, Fischgelatine, Stärke oder Stärkederivate, wie Dextrine, Pektin, Gummi arabicum, Casein, Caseinat, 40 Alginat, Cellulose und Cellulosederivate wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose. Insbesondere verwendet man Natriumcaseinat.

45

Brauchbare synthetische Schutzkolloide sind wasserlösliche Homo- oder Copolymeren, wobei es sich um Neutralpolymere, kationische Polymere und anionische Polymere handeln kann. Auch Komplexe aus

12

polykationischen und polyanionischen Polymeren sowie Coazervate kommen in Betracht.

Die Schutzkolloid-Polymeren sind aufgebaut aus Monomeren mit hydrophilen Gruppen und gegebenenfalls Comonomeren mit hydrophoben Gruppen, wobei das Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Gruppen so gewählt ist, dass das Copolymer wasserlöslich ist.

10 Geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise N-Vinylactame, wie N-Vinylpyrrolidon; Acrylamid oder Methacrylamid und deren N-C₁-C₄-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylderivate; Acrylsäure oder Methacrylsäure; Monomere mit einem primären, sekundären oder tertiären basischen Stickstoffatom wie Amino-C₂-C₄-alkylacrylate und -methacrylate, wie beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, und die mit C₁-C₄-Alkylierungsmitteln quaternisierten Derivate davon; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren wie Vinylsulfonsäure, Acrylamido-N-propansulfonsäure und Styrolsulfonsäure; Hydroxy-C₂-C₄-alkylacrylate und -methacrylate; Allylalkohol und 15 Methallylalkohol; olefinisch ungesättigte Verbindungen mit Epoxygruppen wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat; Monoester und Diester von ethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Itaconsäure, mit Aminoalkoholen wie Dimethylaminopropanoethanol; und Amide oder Imide dieser Carbonsäuren mit Diaminen 20 wie Dimethylaminopropylamin.

Geeignete Comonomere mit hydrophoben Gruppen sind beispielsweise C₂-C₄-Alkylvinylether wie Ethylvinylether; Vinylester von C₂-C₈-Carbonsäuren wie Vinylacetat und Vinylpropionat; C₁-C₈-Alkylacrylate und -methacrylate wie Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat; vinylaromatische Verbindungen wie Styrol; und 1-Olefine mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen wie Ethylen, Propylen und Isobutylene.

35 Die Menge an Schutzkolloid im zweiten Lösungsmittel liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Phase.

Emulgatoren sind Hilfsmittel zur Stabilisierung. Man bezeichnet sie auch als grenzflächenaktive Stoffe oder Tenside. Als Emulgatoren kommen übliche für die Herstellung von Emulsionen geeignete Emulgatoren zur Anwendung. Die Emulgatoren können anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Anionische sind beispielsweise Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylnaphthalinsulfonate, Sulfosuccinate, Alkylsulfate und Alkylethersulfate, Alkylmethylestersulfonate, Acylglutamate, 45 Sarkosinate und Taurate. Beispiele sind Natriumlaurylsulfat, Na-Sarkosinate und Taurate.

13

triumpaurylethersulfat, Oleylsulfonat, Nonylbenzolsulfonat, Na-
triumdodecylbenzolsulfonat und Butylnaphthalinsulfonat.

5 Kationische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyltrimethylammo-
nium-Halogenide/Alkylsulfate, Alkylpyridinium-Halogenide und
Dialkyldimethylammonium-Halogenide/Alkylsulfate.

10 Geeignete nicht-ionische Emulgatoren sind beispielsweise alkoxy-
lierte tierische/pflanzliche Fette und Öle, z. B. Maisölethoxy-
late, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate; Glycerinester, z.
B. Glycerinmonostearat; Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalko-
xylate; Alkylphenolalkoxylate, z. B. Isononylphenolethoxylate;
und Zuckertenside, z. B. Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmono-
oleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

15 Geeignet sind auch zwitterionische Emulgatoren, wie Sulfobetaine,
Carboxybetaine, Alkylidimethylaminoxide, z. B. Tetradecyldimethyl-
aminoxid, und Polymertenside, wie Di-, Tri- und Multi-Blockpoly-
mere vom Typ (AB)_x, ABA und BAB, z. B. Polyethylenoxid-block-po-
lypropylenoxid, Polystyrol-block-polyethylenoxid, und AB-Kammpo-
lymère, z. B. Polymethacrylat-comb-polyethylenoxid. ()

Ein brauchbarer Emulgator ist ferner das ethoxylierte und sulfo-
nierte Bisphenol-A-Adukkt an Styrol.

25 Eine weitere Klasse geeigneter Emulgatoren sind Fluortenside.
Ihre hydrophobe Gruppe ist ein Fluor- oder Perfluoralkylrest,
insbesondere ein C₈-C₂₂-Perfluoralkylrest. Sie enthalten ferner
eine hydrophile Gruppe, meist eine Carboxylat-, Sulfonat- oder
30 Sulfatgruppe. Sie sind bereits in äußerst geringen Konzentratio-
nen, die deutlich niedriger sind als bei herkömmlichen Tensiden,
wirksam. Zudem zeichnen sie sich durch eine hohe chemische und
thermische Stabilität aus. Bevorzugt verwendet man das von der
Firma Bayer vertriebene Fluortensid Bayowet FT 448.

35 Die Menge an Emulgator im ersten und/oder zweiten Lösungsmittel
liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 500 Gew.-%, vorzugs-
weise 50 bis 200 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des einge-
setzten Pigments.

40 Vorzugsweise enthält die wässrige Phase ein Feuchthaltemittel wie
1,2-Propandiol oder Glycerin.

Vorzugsweise enthält die wässrige Phase ein Konservierungsmittel
45 wie beispielsweise eine 1,2-Benzisothiazolin-Verbindung.

Man verwendet die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Pigmentdispersion entweder direkt oder versieht sie mit den in solchen Fällen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, soweit diese nicht bereits vor der Fällung im ersten und/oder zweiten Lösungsmittel gelöst worden waren. Übliche Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise Additive zur Viskositätseinstellung wie wasserlösliche Stärke- und Cellulosederivate als Verdickungsmittel.

Alternativ kann man die Farbmittelzubereitung in üblicher Weise 10 beispielsweise durch Abziehen des ersten Lösungsmittels und gegebenenfalls eines Teils des zweiten Lösungsmittels einengen. Die flüchtigen Bestandteile können auch vollständig entfernt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Man erhält die erfindungsgemäßen Farbstoffe in Form eines Trockenpulvers, das z.B. in Wasser 15 redispergiert werden kann. Vor oder während der Aufkonzentration kann eventuell weiteres Schutzkolloid zugegeben werden, um eine noch bessere kolloide Stabilisierung zu erzielen.

Die polymerumhüllten Pigmentteilchen weisen in der Regel eine 20 mittlere Teilchengröße im Bereich von 10 nm bis 5 µm und eine Breite der Teilchengröße (Varianz) von ≤ 60 % auf. Die Teilchengröße wird geeigneterweise mit quasielastischer Lichtstreuung gemessen, und die Auswertung erfolgte nach der Kumulantenmethode (siehe Bruce, J. Berne und Robert Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley & Sons Inc. 1976, S. 196). Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 nm bis 1 µm und die Breite der Teilchengrößenverteilung ist vorzugsweise ≤ 50 %.

Aufgrund des Herstellungsverfahrens enthält das polymerumhüllte 30 Pigmentteilchen in der Regel nur ein Pigmentteilchen als Kern. Das Pigment dient als Keim, auf den das Polymer aufgefällt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Pigmentzubereitung z.B. in Form einer Ink-Jet-Tintenzubereitung, welche die erfindungsgemäß 35 verkapselten Pigmentteilchen, meist in einer wässrigen Phase, enthält.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich vorzugsweise zum Bedrucken von Printmedien, insbesondere zum Bedrucken 40 von Papier, Folien, Transparentfolien, Papieren zur Reproduktion digitaler fotografischer Aufnahmen und Graphiken sowie zum Bedrucken von Textilien. Bevorzugt zum Bedrucken von Textilien ist der Transferdruck.

45 Erfindungsgemäße Pigmentzubereitungen können wasserecht sein, wenn zur Umhüllung des Pigmentteilchens ein nicht wasserlösliches Polymer verwendet wird. Somit können wässrige Pigmentdispersionen

mit nicht wasserlöslichen Polymeren ausgerüstet werden, die lichtecht und migrationsstabil sind.

Beim Tintenstrahldruck-Verfahren (Ink-Jet-Verfahren) wird die 5 wässrige Farbmittelzubereitung in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet hierbei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Farbmittelzubereitung gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig von dem zu druckenden Mustern auf das Substrat gelenkt wird, 10 und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das 15 Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19(8), S. 23-29, 1987 und Band 21(6), S. 27-32, 1989 beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Farbmittelzubereitungen können 20 auf alle Arten von Substratmaterialien gedruckt werden. Als Substratmaterialien seien z.B.

- cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,
- 35 - polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymeren und Blockcopolymere, 40 biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,
- textile Materialien wie Fasern, Garne, Zirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, 45 modifizierten Polyester, Polyesterfaser, cellulosehaltigen Materialien wie Baumwolle, Baumwollfaser, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Po-

16

lyramidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester mikrofasern und Glasfasergewebe,

5 - Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Veloursleder,

genannt.

10 Alternativ können die durch Tintenstrahldruck erzeugten Bilder und Muster zunächst auf ein Zwischensubstrat, z.B. ein Transferbild, aufgebracht und im Kontakt mit einem zweiten Substrat, z.B. einem textilen Substrat, auf dieses übertragen werden. Dieser Prozess spielt sich häufig bei höheren Temperaturen, z.B. bei 180 15 bis 200 °C in einer Presse ab.

Die Fixierung des auf dem Substrat erzeugten Druckmotivs kann z.B. durch Wärmebehandlung erfolgen. Dies gelingt besonders dann, wenn zur Umhüllung der Pigmentteilchen thermoplastische Polymere 20 mit einer Glasübergangstemperatur von -100 bis +250 °C, insbesondere von 0 bis 220 °C und ganz besonders von 20 bis 200 °C verwendet werden. Somit sind für die Fixierung nur noch relativ niedrige Temperaturen, wie sie beispielsweise durch Bügeln oder mittels anderer Wärmequelle erzeugt werden, für das Verlaufen der 25 Polymermatrix und zur Bildung eines Farbstofffilms auf dem Substrat, z.B. einer Textilie, erforderlich.

Alternativ oder zusätzlich kann man das Druckmotiv fixieren, indem man anschließend ein Bindemittel, gewünschtenfalls in Form 30 einer wässrigen Dispersion oder Emulsion, aufträgt und dessen Härtung herbeiführt. Man kann strahlungshärtbare, thermisch härtbare oder durch Luftoxidation trocknende Bindemittel oder physikalisch trocknende Bindemitteldispersionen oder -emulsionen einsetzen. Als Beispiele für strahlungshärtbare Bindemittel seien 35 Acrylatgruppen-haltige, Vinylgruppen-haltige und/oder Epoxygruppen-haltige Monomere, Prepolymere, Polymere und deren Mischungen genannt.

Bei den thermisch härtbaren Bindemitteln erfolgt die Vernetzung 40 in der Regel über Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen. Besonders geeignet sind z. B. durch Polykondensation vernetzende Bindemittel auf Basis von Methyolgruppen-haltigen Acrylaten.

Beispiele für lufttrocknende Bindemittel, bei denen aliphatische Doppelbindungen durch Einwirkung von Luftsauerstoff oxidativ vernetzt werden, sind trocknende Öle wie Leinöl, Holzöl und Saffloröl.

5

Weitere Anwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind beispielsweise das Einfärben von Polymermassen wie Polyethylen (HDPE, LPPE), Polyurethan und Styrolacrylnitril.

10 Die Modifizierung der Pigmentteilchen durch das Umhüllen mit einem Polymer gestattet ein leichtes Einarbeiten und eine Kompatibilisierung der Pigmente mit den einzufärbenden Polymermassen.

15 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Die Beispiele veranschaulichen die Fällung eines in einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel gelösten Polymers durch Vermischen mit einer wässrigen Phase.

20 In den Beispielen 1- 4 liegt das Pigment dispergiert in der wässrigen Phase vor. Im Beispiel 5 wird eine wässrige Pigmentdispersion unmittelbar vor dem Vermischen mit dem Rest der wässrigen Phase in die Polymerlösung eingerührt.

25 In den Beispielen 6 und 7 enthält die Polymerlösung das dispergierte Pigment. Im Beispiel 8 liegt das Pigment dispergiert in der wässrigen Lösung vor. Im Unterschied zu den Beispielen 1-7, bei denen das Vermischen kontinuierlich erfolgt, veranschaulicht das Beispiel 8 eine absatzweise Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

30

Beispiel 1

Als wässrige Phase wurden 6,60 g einer wässrigen Pigmentdispersion, beinhaltend 0,66 g Pigment Blau 15:4 (BASF), 0,66 g Dispergiertmittel T38909 (ethoxyliertes und sulfonierte Bisphenol-A-Addukt von Styrol, BASF), 0,22 g Feuchthaltemittel (1,2-Propandiol, Merck) und 0,033 g Konservierungsmittel Proxcel (1,2-Benzisothiazolin-Verbindung, BASF) mit 2000 g destilliertem Wasser verdünnt, 40 in dem 0,66 g Fluortensid (Bayowet FT 448, Bayer) gelöst waren. Als Lösungsmittelphase wurden 2 g Polycarbonat (Lexan 141, GE Plastics) und 1 g Primacor 59801 (Copolymer aus Polyethylen und Acrylsäure, DOW) in 200 g THF gelöst.

45 Die wässrige Phase wurde mit einer Flussrate von 507 g/min mit der Lösemittelphase, Flussrate 63,5 g/min, kontinuierlich vermischt. Anschließend zog man an einem Rotationsverdampfer bei 45

18

°C und 90 mbar das Lösungsmittel THF und einen Teil des Wassers ab, bis eine Feststoffkonzentration von 3,1 Gew.-% erreicht war.

Die so erhaltene wässrige Pigmentdispersion wurde mit der analytischen Ultrazentrifuge untersucht. Mit Hilfe der H₂O/D₂O-Sedimentationsanalyse wurde eine einheitliche Teilchendichte von $\rho = 1,28 \pm 0,05$ g/cm³ gemessen. Somit ist ersichtlich, dass einheitliche Kern/Schale-Teilchen vorliegen, d.h. dass die Pigmentteilchen mit Polymer belegt sind. Die Teilchengröße wurde mittels Dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Es ergab sich ein Mittelwert von 115 nm mit einer Varianz von 23 %.

Beispiel 2

15

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle des Pigmentes Pigment Blau 15:4 die gleiche Menge Pigment Rot 122 eingesetzt wurde.

20 Die Flussrate für die wässrige Phase betrug 505 g/min und die Flussrate für die Lösungsmittelphase betrug 67 g/min. Die Probe wurde auf eine Feststoffkonzentration von 2,9 % aufkonzentriert. Die Teilchengröße betrug 136 nm, bei einer Varianz von 25 %.

25 Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle des Pigmentes Pigment Blau 15:4 die gleiche Menge Pigment Yellow 138 eingesetzt wurde.

30

Die Flussrate für die wässrige Phase betrug 491 g/min und die Flussrate für die Lösungsmittelphase betrug 70 g/min. Die Probe wurde auf eine Feststoffkonzentration von 2,5 % aufkonzentriert. Die Teilchengröße betrug 194 nm bei einer Varianz von 27 %.

35

Beispiel 4

Als wässrige Phase wurden 36,6 g einer wässrigen Pigmentdispersion, beinhaltend 3,66 g Pigment Blau 15:4 (BASF), 3,66 g Dispergiermittel T38909 (ethoxyliertes und sulfonierte Bisphenol-A-Addukt von Styrol, BASF), 1,21 g Feuchthaltemittel (1,2-Propandiol, Merck) und 0,18 g Konservierungsmittel Proxcel (1,2-Benzisothiazolin-Verbindung, BASF) mit 11000 g destilliertem Wasser verdünnt. Als Lösemittelphase löste man 23 g Terpolymer (statisches Copolymer aus 20 % Styrol, 20 % Acrylsäure und 60 % 4-Vi-

19

nylpyridin) in 1533 g saurem Methanol, bestehend aus 98 Gew.-% Methanol und 2 Gew.-% 1 M HCl.

Danach vermischte man kontinuierlich die wässrige Phase mit einer 5 Flussrate von 510 g/min mit der Lösemittelphase, Flussrate 69 g/min. Anschließend zog man an einem Rotationsverdampfer bei 45 °C und 90 mbar Methanol und einen Teil des Wassers ab, bis eine Feststoffkonzentration von 4,0 Gew.-% erreicht war. Die mittlere Teilchengröße betrug 138 nm bei einer Varianz von 20 %.

10

Beispiel 5

Als wässrige Phase wurden 0,66 g Fluortensid (Bayowet FT 448, Bayer) in 2000 g destilliertem Wasser gelöst, das mit 4 mL 1 M 15 NaOH leicht alkalisch gestellt wurde. Die Lösungsmittelphase bestand aus einer Lösung von 2 g Polycarbonat (Lexan 141, GE Plastics) und 1 g Primacor 59801 (Copolymer aus Polyethylen und Acrylsäure, DOW) in 200 g THF. Unmittelbar vor der kontinuierlichen Vermischung von wässriger und Lösemittelphase rührte man 5 20 g einer wässrigen Pigmentdispersion, beinhaltend 0,5 g Pigment Blau 15:4 (BASF) und 0,5 g Dispergiermittel T38909 (ethoxyliertes und sulfonierte Bisphenol-A-Addukt von Styrol, BASF), in die Lösemittelphase ein.

25 Danach vermischte man kontinuierlich die wässrige Phase mit einer Flussrate von 500 g/min mit der Lösemittelphase, Flussrate 72 g/min. Anschließend zog man an einem Rotationsverdampfer bei 45 °C und 90 mbar das Lösungsmittel THF und einen Teil des Wassers ab, bis eine Feststoffkonzentration von 4,0 Gew.-% erreicht war. Die 30 mittlere Teilchengröße betrug 252 nm bei einer Varianz von 20 %.

Beispiel 6

Als wässrige Phase wurden 6 g Schutzkolloid (Na-Caseinat, Lacto Bretagne Associés) und 5 g Fluortensid (Bayowet FT 448, Bayer) in 35 14000 g destilliertem Wasser gelöst. Man stellte den pH-Wert mit 28 mL 1 M NaOH auf 11,8 ein. Als Lösemittelphase wurden 4 g Pigment Blau 15:3 (BASF) mit 16 g Polycarbonat (Lexan 141, GE Plastics) und 8 g Primacor 59801 (Copolymer aus Polyethylen und 40 Acrylsäure, DOW) in 1600 g THF dispergiert.

Danach vermischte man kontinuierlich die wässrige Phase mit einer Flussrate von 507 g/min mit der Lösemittelphase, Flussrate 64 g/min. Anschließend zog man an einem Rotationsverdampfer bei 45 °C 45 und 90 mbar das Lösungsmittel THF und einen Teil des Wassers ab, bis eine Feststoffkonzentration von 7,8 Gew.-% erreicht war. Die

20

mittlere Teilchengröße betrug 262 nm bei einer Varianz von 16 %.

Beispiel 7

5

Als wässrige Phase wurden 0,66 g Fluortensid (Bayowet FT 448, Bayer) in 2000 g destilliertem Wasser gelöst, das mit 4 mL 1 M NaOH leicht alkalisch eingestellt wurde. Als Lösungsmittelphase wurden 0,5 g SiO₂-Pigment (Aerosil R 812, Degussa) mit 2 g Polycarbonat (Lexan 141, GE Plastics) und 1 g Primacor 59801 (Copolymer aus Polyethylen und Acrylsäure, DOW) in 200 g THF dispergiert.

Danach vermischt man kontinuierlich die wässrige Phase mit einer Flussrate von 495 g/min mit der Lösemittelphase, Flussrate 71 g/min. Anschließend zog man an einem Rotationsverdampfer bei 45 °C und 90 mbar das Lösungsmittel THF und einen Teil des Wassers ab, bis die Feststoffkonzentration 2,5 Gew.-% erreicht war. Die mittlere Teilchengröße betrug 122 nm bei einer Varianz von 24 %.

20

Beispiel 8

Als wässrige Phase wurden 6,60 g einer wässrigen Pigmentdispersion, enthaltend 0,66 g Pigment Blau 15:4 (BASF), 0,66 g Dispergiermittel T38909 (ethoxyliertes und sulfonierte Bisphenol-A-Addukt von Styrol, BASF), 0,22 g Feuchthaltemittel (1,2-Propandiol, Merck) und 0,033 g Konservierungsmittel Proxcel (1,2-Benzisothiazolin-Verbindung, BASF) mit 1500 g destilliertem Wasser verdünnt, in dem 0,66 g Fluortensid (Bayowet FT 448, Bayer) gelöst waren.

30 Als Lösungsmittelphase wurden 2 g Polycarbonat (Lexan 141, Plastics) und 1 g Primacor 59801 (Copolymer aus Polyethylen und Acrylsäure, DOW) in 397 g THF gelöst.

Die Lösemittelphase wurde mittels eines Tropftrichters unter Rühren während einer Zeit von 100 Minuten zugetropft.

Die wässrige Ausgangsdispersion wies eine mittlere Teilchengröße von 131 nm bei einer Varianz von 48 % auf, während nach erfolgter Polymerbelegung der Pigmentteilchen die Teilchengröße auf 157 nm anstieg bei einer Varianz von 42 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Pigmentteilchen, bei dem man in Gegenwart fein verteilter Pigmentteilchen eine Lösung eines Polymers in einem ersten Lösungsmittel mit einem zweiten Lösungsmittel mischt, in dem das Polymer nicht oder kaum löslich ist und das mit dem ersten Lösungsmittel mischbar ist.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Pigmentteilchen vor dem Vermischen fein verteilt in der Lösung des Polymers in dem ersten Lösungsmittel und/oder fein verteilt in dem zweiten Lösungsmittel vorliegen.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das erste Lösungsmittel unter organischen wassermischbaren Lösungsmitteln ausgewählt ist.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zweite Lösungsmittel Wasser ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer einen Polyester, ein Polyvinylacetal, Polyacetal, Polyurethan und/oder einen Polyharnstoff umfasst.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer ein Polymer aus 10 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wasserunlöslicher ethylenisch ungesättigter Monomere, 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher ethylenisch ungesättigter Monomere und 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer vernetzender Monomere umfasst.
- 30 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das erste und/oder das zweite Lösungsmittel einen Emulgator und/oder ein Schutzkolloid gelöst enthält.
- 35 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer eine Glasübergangstemperatur von -100 bis +250 °C aufweist.

22

9. Pigmentzubereitung, enthaltend zusammengesetzte Teilchen mit einem Pigmentteilchen der Größe 5 nm bis 1 μm und einer das Pigmentteilchen umgebenden Hülle eines Polymers.
- 5 10. Verwendung der Pigmentzubereitung nach Anspruch 9, zum Bedrucken von flächenförmigen Substraten mittels Ink-Jet oder zum Einfärben von Polymermassen.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/11079A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B67/00 D06P5/00 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B C09D D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 049 322 A (DEVISSAGUET ET. AL.) 17 September 1991 (1991-09-17) claims; examples 2,4	1-5,7,9, 10
X	US 5 270 445 A (HOU) 14 December 1993 (1993-12-14) column 9, line 10 - line 40; claims; example 1	1-3,9,10
X	US 4 725 522 A (BRETON ET. AL.) 16 February 1988 (1988-02-16) claims; examples	1-3,5
X	DE 198 45 078 A (BASF) 6 April 2000 (2000-04-06) cited in the application page 6, line 35 -page 7, line 50; claims; examples	1-5,7,9, 10
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2002

Date of mailing of the International search report

28/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Helps, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 01/11079

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 51695 A (BASF) 14 October 1999 (1999-10-14) cited in the application page 3, line 23 -page 5, line 45; claims; examples	1-5, 7, 9, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/11079

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5049322	A	17-09-1991	FR AT CA DE EP ES GR JP JP JP US	2608942 A1 74025 T 1293170 A1 3777793 D1 0274961 A1 2031529 T3 3004198 T3 1960935 C 6093998 B 63232840 A 5174930 A	01-07-1988 15-04-1992 17-12-1991 30-04-1992 20-07-1988 16-12-1992 31-03-1993 10-08-1995 24-11-1994 28-09-1988 29-12-1992
US 5270445	A	14-12-1993	AU AU CA EP WO US US	661678 B2 1335692 A 2078887 A1 0522147 A1 9213027 A2 5358822 A 5264553 A	03-08-1995 27-08-1992 25-07-1992 13-01-1993 06-08-1992 25-10-1994 23-11-1993
US 4725522	A	16-02-1988	JP	63109445 A	14-05-1988
DE 19845078	A	06-04-2000	DE WO EP	19845078 A1 0018846 A1 1124908 A1	06-04-2000 06-04-2000 22-08-2001
WO 9951695	A	14-10-1999	DE WO EP	19815129 A1 9951695 A1 1066355 A1	07-10-1999 14-10-1999 10-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11079A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B67/00 D06P5/00 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B C09D D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 049 322 A (DEVISSAGUET ET. AL.) 17. September 1991 (1991-09-17) Ansprüche; Beispiele 2,4	1-5,7,9, 10
X	US 5 270 445 A (HOU) 14. Dezember 1993 (1993-12-14) Spalte 9, Zeile 10 - Zeile 40; Ansprüche; Beispiel 1	1-3,9,10
X	US 4 725 522 A (BRETON ET. AL.) 16. Februar 1988 (1988-02-16) Ansprüche; Beispiele	1-3,5
X	DE 198 45 078 A (BASF) 6. April 2000 (2000-04-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 35 -Seite 7, Zeile 50; Ansprüche; Beispiele	1-5,7,9, 10
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die gegegen ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

21. Januar 2002

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter,

Helps, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11079

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 51695 A (BASF) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 23 -Seite 5, Zeile 45; Ansprüche; Beispiele	1-5, 7, 9, 10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interne Aktenzeichen

PCT/EP 01/11079

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5049322	A	17-09-1991	FR AT CA DE EP ES GR JP JP JP US	2608942 A1 74025 T 1293170 A1 3777793 D1 0274961 A1 2031529 T3 3004198 T3 1960935 C 6093998 B 63232840 A 5174930 A	01-07-1988 15-04-1992 17-12-1991 30-04-1992 20-07-1988 16-12-1992 31-03-1993 10-08-1995 24-11-1994 28-09-1988 29-12-1992
US 5270445	A	14-12-1993	AU AU CA EP WO US US	661678 B2 1335692 A 2078887 A1 0522147 A1 9213027 A2 5358822 A 5264553 A	03-08-1995 27-08-1992 25-07-1992 13-01-1993 06-08-1992 25-10-1994 23-11-1993
US 4725522	A	16-02-1988	JP	63109445 A	14-05-1988
DE 19845078	A	06-04-2000	DE WO EP	19845078 A1 0018846 A1 1124908 A1	06-04-2000 06-04-2000 22-08-2001
WO 9951695	A	14-10-1999	DE WO EP	19815129 A1 9951695 A1 1066355 A1	07-10-1999 14-10-1999 10-01-2001